

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : B32B 27/32, B29C 45/00, 45/16, 45/14, B65D 65/40, C08G 61/08		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/61370 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 19. Oktober 2000 (19.10.00)
 (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02666			
 (22) Internationales Anmeldedatum: 27. März 2000 (27.03.00)			
 (30) Prioritätsdaten: 199 16 141.0 9. April 1999 (09.04.99) DE 199 43 545.6 10. September 1999 (10.09.99) DE			
 (71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): TICONA GMBH [DE/DE]; An der B43, D-65451 Kelsterbach (DE).		 (81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, GD, GE, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).	
 (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): JACOBS, Alexandra [DE/DE]; Königsberger Strasse 14, D-65527 Niedern- hausen (DE). SCHULZ, Detlef [DE/DE]; Höderlinstrasse 42, D-65779 Kelkheim (DE). SULLIVAN, Vincent [US/US]; 106 Ecklin Lane, Morrisville, NC 27560 (US).		 Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
 (54) Title: MULTILAYER CONTAINERS EXHIBITING AN IMPROVED ADHERENCE BETWEEN POLYMER LAYERS AS WELL AS EXCELLENT BARRIER CHARACTERISTICS			
 (54) Bezeichnung: MEHRSCHICHTBEHÄLTER MIT VERBESSERTER HAFTUNG ZWISCHEN DEN POLYMERSCHICHTEN UND HERVORRAGENDEN BARRIEREEIGENSCHAFTEN			
 (57) Abstract			
<p>The invention relates to multilayer containers containing at least one cycloolefin polymer, to a method for producing these multilayer containers, and to the use of the inventive multilayer containers.</p>			
 (57) Zusammenfassung			
<p>Die vorliegende Erfindung betrifft Mehrschichtbehälter (multilayer containers) enthaltend mindestens ein Cycloolefinpolymer, ein Verfahren zur Herstellung dieser Mehrschichtbehälter (multilayer containers) sowie die Verwendung dieser Mehrschichtbehälter (multilayer containers).</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Beschreibung

Mehrschichtbehälter mit verbesserter Haftung zwischen den Polymerschichten und hervorragenden Barriereeigenschaften

Die vorliegende Erfindung betrifft Mehrschichtbehälter (multilayer containers) enthaltend

- 5 mindestens ein Cycloolefinpolymer, ein Verfahren zur Herstellung dieser
Mehrschichtbehälter (multilayer containers) sowie die Verwendung dieser
Mehrschichtbehälter (multilayer containers).

Aus JPA-4 276 253 sind Mehrschichtbehälter bekannt, die eine Schicht eines
thermoplastischen gesättigten Norbornenpolymers enthalten, das durch ringöffnende

- 10 Metathesepolymerisation hergestellt wurde, sowie eine weitere Schicht eines
thermoplastischen Polymers mit guten Gasbarriereeigenschaften.

Aus JP-A-9 239 909, JP-A-7 171 858 sowie JP-A-9 011 416 sind Polyolefin-
Polycycloolefin-Mehrschichtbehälter bekannt, die aufgrund einer weiteren Schicht eines
thermoplastischen Polymers mit guten Sauerstoffbarriereeigenschaften für die

- 15 Verpackung von Lebensmitteln geeignet sind. Beschrieben wird dabei auch die
Verwendung einer haftvermittelnden Schicht, die der Verbesserung der Adhesion
zwischen den unterschiedlichen Polymerschichten dient.

EP-A-824 067 sowie JP-A-10 059 343 beschreiben ebenfalls Mehrschichtbehälter
aufgebaut aus Polyolefin- und Polycycloolefin-Schichten, die in der Lage sind,

- 20 Geschmacksstoffe zurückzuhalten und somit z.B. für die Verpackung und
Aufbewahrung von Zahnpasta geeignet sind. Es wird hierin beschrieben, daß die
Schichten aus verschiedenen Polymeren durch Haftvermittler verbunden werden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, Mehrschichtbehälter mit
verbesserter Haftung zwischen den Schichten sowie ein wirtschaftliches und

- 25 umweltfreundliches Verfahren zur Herstellung von Mehrschichtbehältern bereitzustellen.
Unter Mehrschichtbehältern im Sinne der Erfindung werden Behälter verstanden, die
aus zwei oder mehreren Schichten von Polymeren aufgebaut sind

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird durch Mehrschichtbehälter gelöst, die geeignete Cycloolefinpolymere enthalten.

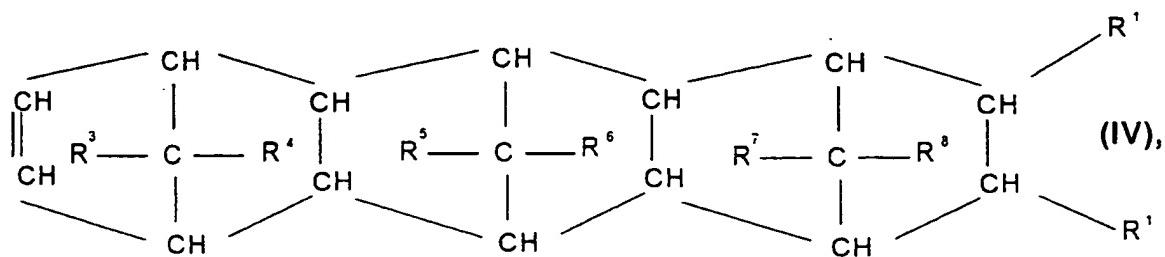
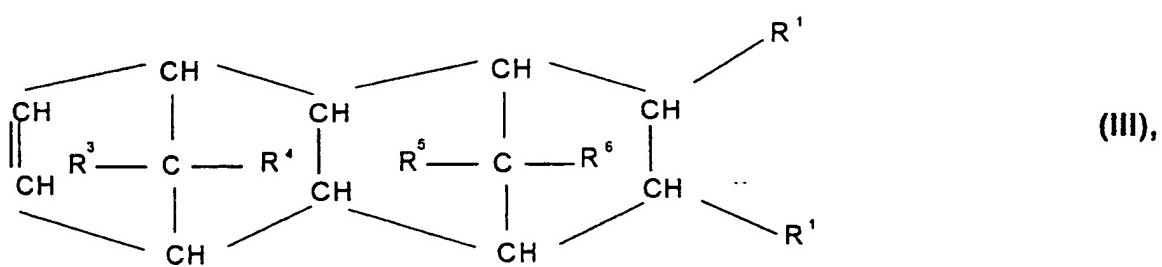
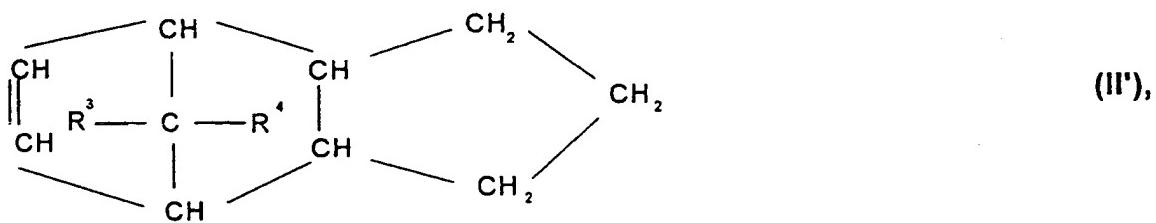
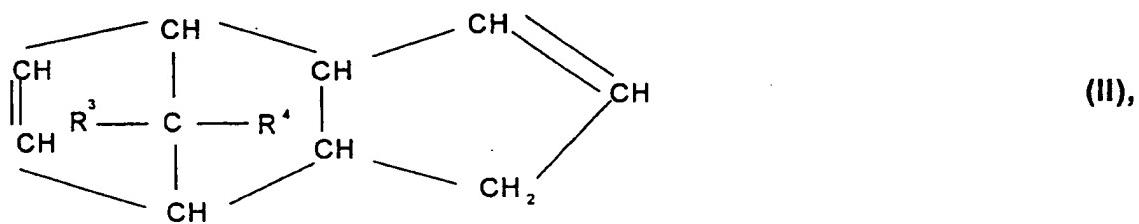
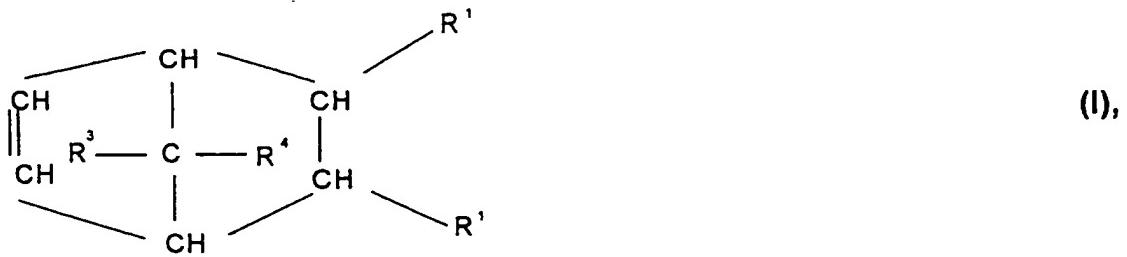
Die erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter enthalten mindestens ein Cycloolefinpolymer, welches polymerisierte Einheiten enthält, die sich von mindestens

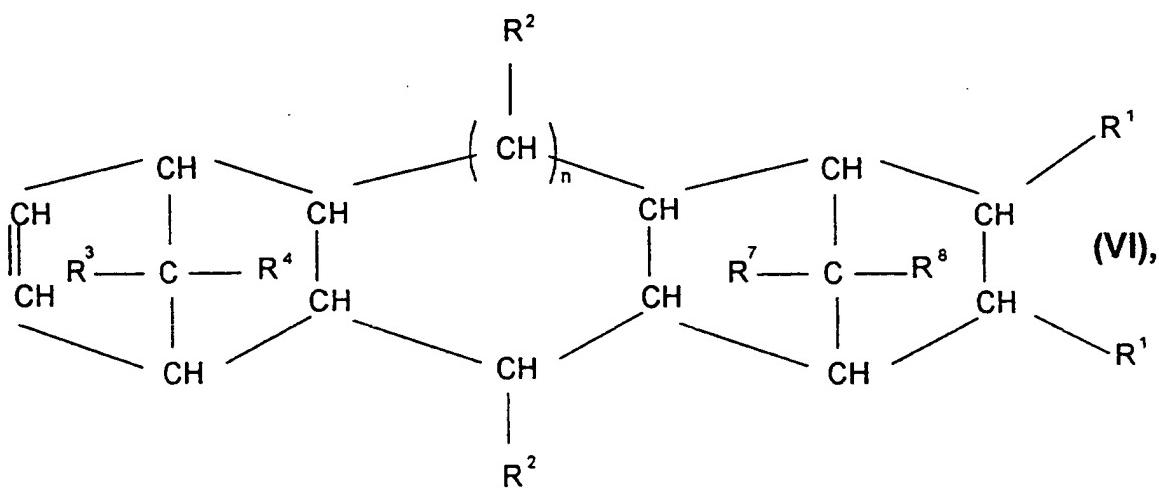
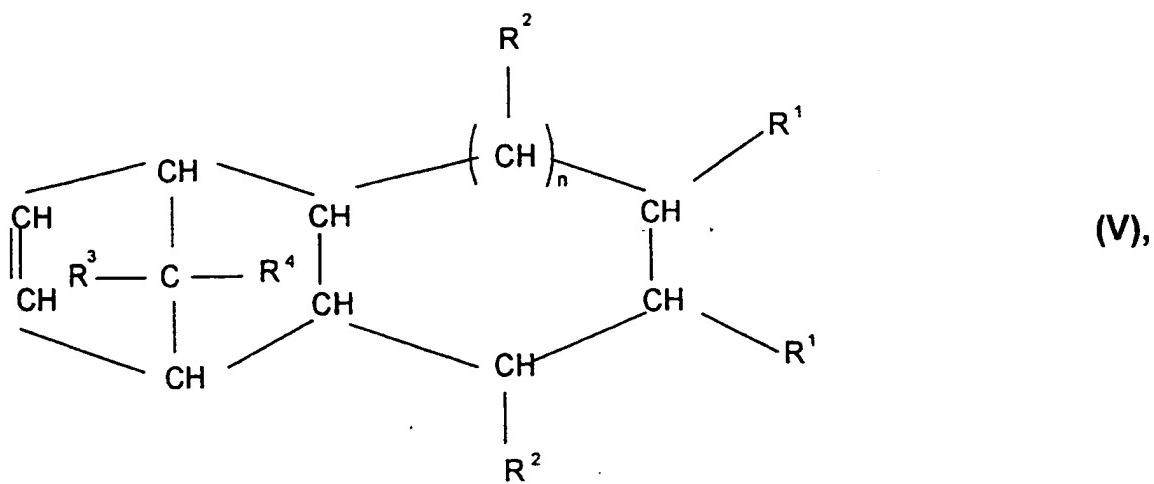
- 5 einem cyclischen, insbesondere polycyclischen Olefin und gegebenenfalls von mindestens einem acyclischen Olefin ableiten. Der Begriff Cycloolefinpolymer umfaßt Cycloolefincopolymere wie auch Cycloolefinhomopolymere.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter enthalten zwei oder mehrere

Polymerschichten, von denen mindestens eine Polymerschicht mindestens ein

- 10 Cycloolefinpolymer enthält, enthaltend 0,1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 75 mol% bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von mindestens einem polycyclischen Olefin der Formeln I, II, II', III, IV, V oder VI



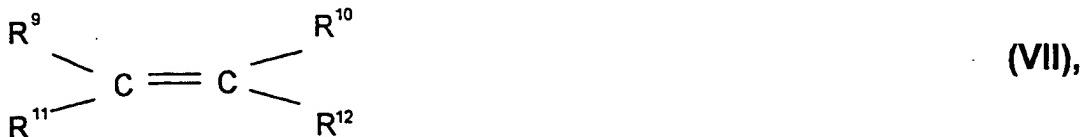


worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, wie einen linearen oder

verzweigten C₁-C₈-Alkylrest, C₆-C₁₈-Arylrest, C₇-C₂₀-Alkylenarylrest,

einen cyclischen oder acyclischen C₂-C₂₀-Alkenylrest bedeuten, oder einen gesättigten,

- 5 ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste R^1 bis R^8 in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben können, worin n Werte von 0 bis 5 annehmen kann, und enthaltend 0 bis 99,9 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 99,9 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 80 mol% bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder
- 10 mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII



worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C_1 - C_{20} -Kohlenwasserstoffrest wie einen C_1 - C_8 -Alkylrest oder einen C_6 - C_{18} -Arylrest bedeuten.

- 5 Bei den cyclischen Olefinen eingeschlossen sind ebenfalls Derivate dieser cyclischen Olefine mit polaren Gruppen wie Halogen-, Hydroxyl-, Ester-, Alkoxyx-, Carboxy-, Cyano-, Amido-, Imido- oder Silylgruppen.

Außerdem können die erfindungsgemäß für mikrostrukturierte Bauteile verwendeten Cycloolefinpolymere 0 bis 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des

- 10 Cycloolefinpolymers, polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII



worin m eine Zahl von 2 bis 10 ist.

Bevorzugt im Sinne der Erfindung sind Cycloolefinpolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von polycyclischen Olefinen der Formeln I

- 15 oder III, und polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von acyclischen Olefinen der Formel VII.

Besonders bevorzugt sind Cycloolefinpolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von Olefinen mit Norbornengrundstruktur, ganz besonders bevorzugt von Norbornen und Tetracyclododecen und gegebenenfalls Vinylnorbornen

- 20 oder Norbornadien. Besonders bevorzugt sind auch Cycloolefinpolymere, die polymerisierte Einheiten enthalten, welche sich ableiten von acyclischen Olefinen mit

endständigen Doppelbindungen wie α -Olefinen mit 2 bis 20 C-Atomen, ganz besonders bevorzugt Ethylen oder Propylen. Außerordentlich bevorzugt sind Norbornen/ Ethylen- und Tetracyclododecen/ Ethylen-Copolymere.

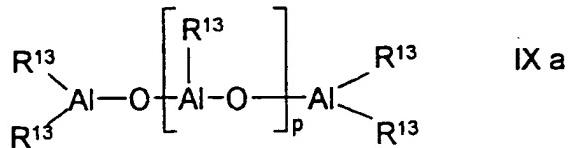
Die Herstellung der Cycloolefinpolymere kann durch eine heterogene oder homogene

- 5 Katalyse mit metallorganischen Verbindungen geschehen, die in einer Vielzahl von Patenten beschrieben ist.

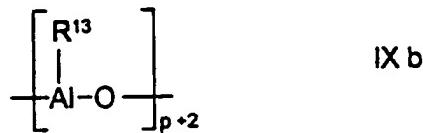
Die erfindungsgemäß verwendeten Cycloolefinpolymere können hergestellt werden bei Temperaturen von -78 bis 200 °C und einem Druck von 0,01 bis 200 bar, in Gegenwart eines oder mehrerer Katalysatorsysteme, welche mindestens eine

- 10 Übergangsmetallverbindung und gegebenenfalls einen Cokatalysator und gegebenenfalls ein Trägermaterial enthalten. Als Übergangsmetallverbindungen eignen sich Metallocene, insbesondere stereorigide Metallocene. Beispiele für Katalysatorsysteme, welche für die Herstellung der erfindungsgemäßen Cycloolefinpolymere geeignet sind, sind beschrieben in EP-A-407 870, EP-A-485 893
- 15 und EP-A-503 422. Auf diese Referenzen wird hier ausdrücklich Bezug genommen.

Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Cycloolefinpolymere kann unter Verwendung eines Metallocens als Übergangsmetallverbindung und einem Aluminoxan der Formel IX a

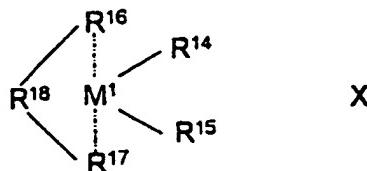


für den linearen Typ und/oder der Formel IX b



für den cyclischen Typ erfolgen, wobei in den Formeln IX a und IX b R13 eine C1-C6-Alkylgruppe oder Phenyl oder Benzyl bedeutet und p eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist.

Die Übergangsmetallkomponente kann ein Metallocen der Formel X

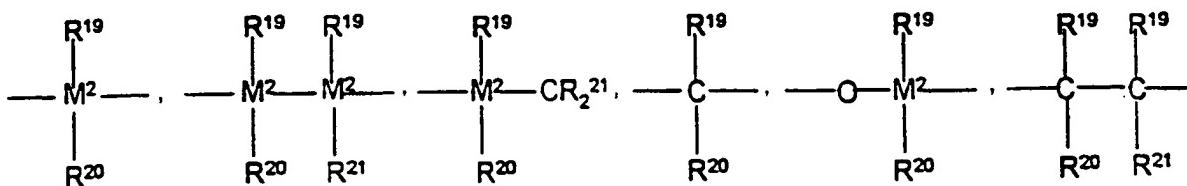


5 sein, worin

M¹ ein Metall der Gruppe 3 bis 10 oder der Lanthaniden-Reihe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist, R¹⁴ und R¹⁵ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-

10 Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe oder eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe bedeuten,

R¹⁶ und R¹⁷ gleich oder verschieden sind und einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom M¹ eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,



= BR¹⁹, AIR¹⁹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, SO₂, NR¹⁹, CO, PR¹⁹ oder P(O)R¹⁹ ist, wobei R¹⁹, R²⁰ und R²¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe oder eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe bedeuten oder R¹⁹, R²⁰ und R²¹ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und
M² Silizium, Germanium oder Zinn ist.

Beispiele für eingesetzte Übergangsmetallverbindungen sind:

- 10 rac-Dimethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
rac-Dimethylgermyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
rac-Phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
rac-Phenylvinylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
1-Silacyclobutyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
- 15 rac-Diphenylsilyl-bis-(1-indenyl)-hafniumdichlorid,
rac-Phenylmethylsilyl-bis-(1-indenyl)-hafniumdichlorid,
rac-Diphenylsilyl-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
rac-Ethylen-1,2-bis-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
- 20 Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)-(cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Bis(1-indenyl)-zirkondichlorid,
Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienylzirkondichlorid,
Isopropylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,
rac-Isopropyliden-bis-(1-indenyl)zirkondichlorid,
- 25 Phenylmethylmethylen-(9-fluorenyl)-cyclopentadienyl-zirkondichlorid,
Isopropylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-isopropyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Isopropylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Methylphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
- 30 Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)-cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Isopropylen-(9-fluorenyl)(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,

- Isopropylen-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
Diphenylcarbonyl-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
Dimethylsilyl-(cyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid,
Isopropylen-(methylcyclopentadienyl)-(1-indenyl)-zirkondichlorid, 4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)-zirkondichlorid,
[4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-tert.-butylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-tert.-butylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-methylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7,7-triphenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl-(η^5 -4,5,6,7-tetrahydroindenyl)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -cyclopentadienyl)(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4-methyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4-phenyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -cyclopentadienyl)-4-phenyl-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-methyl-cyclopentadienyl)(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-isopropylcyclopentadienyl)(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
[4-(η^5 -3'-benzyl-cyclopentadienyl)(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]zirkondichlorid,
[2,2,4Trimethyl-4-(η^5 -cyclopentadienyl)-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-zirkoniumdichlorid.

[2,2,4Trimethyl-4-(η^5 -(3,4-Di-isopropyl)cyclopentadienyl)-(η^5 -4,5-tetrahydropentalen)]-zirkoniumdichlorid.

Die Herstellung der Cycloolefinpolymere kann auch auf anderen, nachfolgend kurz skizzierten Wegen erfolgen. Katalysatorsysteme basierend auf Mischkatalysatoren aus

- 5 Titansalzen und Aluminiumorganylen werden in DD-A-109 224 und DD-A-237 070 beschreiben. EP-A-156 464 beschreibt die Herstellung mit Katalysatoren auf Vanadiumbasis. EP-A-283 164, EP-A-407 870, EP-A-485 893 und EP-A-503 422 beschreiben die Herstellung von Cycloolefinpolymeren mit Katalysatoren basierend auf löslichen Metallocenkomplexen. Auf die in diesen Patenten zur Herstellung von
- 10 Cycloolefinpolymeren beschriebenen Herstellungsverfahren und verwendeten Katalysatorsysteme wird hiermit ausdrücklich hingewiesen.

Die Herstellung erfindungsgemäß verwendeter Cycloolefinpolymere kann durch Homo- und/oder Copolymerisation cyclischer, bevorzugt polycyclischer Olefine unter Ringerhalt erfolgen.

- 15 Die Cycloolefinpolymere können auch durch ringöffnende Polymerisation mindestens eines der Monomere der Formeln I bis VI und anschließende Hydrierung der erhaltenen Produkte hergestellt werden. Gegebenenfalls können die Cycloolefinpolymere auch durch ringöffnende Copolymerisation mindestens eines der Monomere der Formeln I bis VI mit weiteren, z.B. monocyclischen Monomeren der Formel VIII und anschließende
- 20 Hydrierung der erhaltenen Produkte hergestellt werden. Die Herstellung der Cycloolefinpolymere ist in den japanischen Patenten JP-B-3-14882, JP-B-3-122137, JP-B-4-63807, JP-B-2-27424 und JP-B-2-276842 beschrieben. Auf die in diesen Patenten zur Herstellung von Cycloolefinpolymeren beschriebenen Herstellungsverfahren und verwendeten Katalysatorsysteme wird hiermit ausdrücklich hingewiesen.
- 25 Eingeschlossen sind ebenfalls Derivate dieser cyclischen Olefine mit polaren Gruppen, wie Halogen-, Hydroxyl-, Ester-, Alkoxy-, Carboxy-, Cyano-, Amido-, Imido- oder Silylgruppen.

Hydrierte Polymere und Copolymere, wie z.B. von Styrol und Dicyclopentadien sind ausdrücklich ebenfalls geeignet und werden im Rahmen dieser Anmeldung ebenfalls

- 30 als Cycloolefinpolymere bezeichnet.

Die Polymerisation kann auch mehrstufig erfolgen, wobei auch Blockcopolymere entstehen können (DE-A-42 05 416).

Cycloolefinpolymere sind bevorzugt amorphe, transparente und farblose Werkstoffe.

Die Wärmeformbeständigkeiten der Cycloolefinpolymere lassen sich in einem weiten

- 5 Bereich einstellen. Als Anhaltspunkt für die Wärmeformbeständigkeit, wie sie nach ISO 75 Teil 1 und Teil 2 an Spritzgußformkörpern bestimmt werden kann, lässt sich für Cycloolefinpolymere die Glasübergangstemperatur heranziehen. Die beschriebenen Cycloolefinpolymere weisen Glasübergangstemperaturen zwischen -50 und 220 °C auf. Bevorzugt sind Glasübergangstemperaturen zwischen 0 und 180 °C, besonders
- 10 bevorzugt sind Glasübergangstemperaturen zwischen 40 und 180 °C.

Die mittlere Molmasse der Cycloolefinpolymere lässt sich durch Wasserstoff-Dosierung, Variation der Katalysatorkonzentration oder Variation der Temperatur in bekannter Weise steuern. Die in den erfindungsgemäßen mikrostrukturierten Bauteilen enthaltenen Cycloolefinpolymere weisen massenmittlere Molmassen Mw zwischen

- 15 1.000 und 10.000.000 g/mol auf. Bevorzugt sind massenmittlere Molmassen Mw zwischen 5.000 und 5.000.000 g/mol, besonders bevorzugt sind massenmittlere Molmassen Mw zwischen 10.000 und 1.200.000 g/mol.

Die in den erfindungsgemäßen Mehrschichtbehältern enthaltenen Cycloolefinpolymere weisen Viskositätszahlen zwischen 5 und 1.000 ml/g auf. Bevorzugt sind

- 20 Viskositätszahlen zwischen 20 und 500 ml/g, besonders bevorzugt sind Viskositätszahlen zwischen 30 und 300 ml/g.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtbehältern können auch in einer oder mehreren Schichten Legierungen aus mindestens einem Cycloolefinpolymer und mindestens einem weiteren Polymer in beliebigem Mischungsverhältnissen enthalten.

- 25 Für die Legierungen mit Cycloolefinpolymeren sind bevorzugt folgende Polymere einsetzbar: Polyethylen, Polypropylen, Ethylen-Propylen-Copolymere, Polybutylen, Poly(4-methyl-1-penten), Polyisopren, Polyisobutylene, Naturkautschuk, Poly(1-methylenmetacrylat), weitere Polymetacrylate, Polyacrylat, Acrylat-Metacrylat-Copolymere, Polystyrol, Styrol-Acrylnitril-Copolymer, Bisphenol-A-Polycarbonat,
- 30 weitere Polycarbonate, aromatische Polyestercarbonate, Polyethylenterephthalat,

Polybutylenterephthalat, amorphe Polyacrylat, Nylon – 6, Nylon – 66, weitere Polyamide, Polyaramide, Polyetherketone, Polyoxymethylen, Polyoxyethylen, Polyurethane, Polysulfone, Polyethersulfone, Polyvinylidenfluorid.

Für Legierungen von Cycloolefinpolymeren und Polyolefinen werden bevorzugt

- 5 folgende Polyolefine eingesetzt: Homopolymere des Ethylen und Propylen sowie Copolymere aus diesen beiden Monomeren, Copolymere auf der Basis von Ethylen mit linearen oder verzweigten Olefinen, wie Buten, Penten, Hexen, Hepten, Octen, Nonen, Decen, Undecen und Dodecen, Copolymere auf der Basis von Propylen mit linearen oder verzweigten Olefinen, wie Buten, Penten, Hexen, Hepten, Octen, Nonen, Decen,
- 10 Undecen und Dodecen, Terpolymere aus Ethylen, Propylen und linearen oder verzweigten Olefinen, wie Buten, Penten, Hexen, Hepten, Octen, Nonen, Decen, Undecen und Dodecen.

Die Herstellung der Legierungen kann durch übliche Verfahren erfolgen, z.B. durch gemeinsame Extrusion der Polymerkomponenten aus der Schmelze, gegebenenfalls

- 15 unter Verwendung weiterer Additive, und anschließende Granulierung.

Cycloolefinpolymere lassen sich aus der Schmelze oder auch aus der Lösung verarbeiten. Geeignete Lösungsmittel sind aprotische unpolare Kohlenwasserstoffe wie Dekalin oder Gemische aus linearen und verzweigten Kohlenwasserstoffen.

- 20 Die erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter enthalten neben mindestens einer Schicht, die mindestens ein Cycloolefinpolymer enthält, mindestens eine weitere Schicht eines anderen Polymers oder einer Legierung weitere Polymere. Geeignete Polymere sind z.B. Polyethylen, Polypropylen, Ethylen-Propylen-Copolymere, Polybutylen, Poly (4-methyl-1-penten), Polyisopren, Polyisobutylen, Naturkautschuk, Poly (1-methylenmetacrylat), weitere Polymethacrylate, Polyacrylat, Acrylat–Methacrylat–Copolymere, Polystyrol, Styrol–Acrylnitril–Copolymer, Polyacrylnitril, Bisphenol–A–Polycarbonat, weitere Polycarbonate, aromatische Polyestercarbonate, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, weitere Polyester, amorphe Polyacrylate, Nylon–6, Nylon–66, weiter Polyamide, Polyaramide, Polyetherketone, Polyoxymethylen, Polyoxyethylen, Polyurethane, Polysulfone, Polyethersulfone,
- 25 Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylidenfluorid.
- 30

Besonders geeignet sind Polymere, die gute Gasbarriereeigenschaften aufweisen, wie z.B. Polyester wie z.B. Polyethylenterephthalat, Polyethylennapthalat sowie flüssigkristalline Polyester, Polyacrylnitril, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Ethylvinylalkohol, Polyamide und weitere.

- 5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter kann durch Mehrkomponenten-Spritzguß, Mehrkomponenten-Spritzblasen sowie Mehrkomponenten-Spritzstreckblasen erfolgen.

Die Herstellung von Vorformlingen für Mehrkomponenten-Spritzblasen sowie Mehrkomponenten-Spritzstreckblasen durch Mehrkomponenten-Spritzguß führt zur

- 10 Mehrschichtvorformlingen. Die Herstellung von Mehrschichtvorformlingen ist z.B. durch Coinjektion zweier oder mehrerer Materialien oder durch Überspritzen der ersten Schicht eines Materials mit einem oder mehreren weiteren Materialien möglich.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter kann unter Verwendung von Additiven in üblichen Mengen erfolgen, wie z.B. Plastifiziermittel, UV-Stabilisatoren,

- 15 optische Aufheller, Antioxidantien, Anistatika, Wärmestabilisatoren oder verstärkende Zusätze wie Glasfasern, Kohlefasern oder Hochmodulfasern wie Polyaramide oder flüssigkristalline Polyester oder ähnliche. Außerdem können Füllstoffe wie anorganische Materialien, Talkum, Titandioxid oder ähnliches verwendet werden. Die genannten Additive und Füllstoffe können bereits vor der Verarbeitung den Polymermaterialien
- 20 zugegeben worden sein oder aber während der Verarbeitung zugegeben werden.

Es ist möglich, die verschiedenen Polymerschichten durch Verwendung von haftvermittelnden Schichten zu verbinden. Geeignete Materialien hierfür sind z.B. Polyolefine wie die Materialien Tafmer®, Admer® der Firma Mitsui Chemicals.

- 25 Es wurde jedoch überraschend gefunden, daß die erfindungsgemäß verwendeten Cycloolefinpolymere eine hervorragende Haftung zu den anderen Schichten aufweisen. Es kann daher auf eine Verwendung von haftvermittelnden Schichten verzichtet werden, was aufgrund der geringeren Materialkosten und des geringeren Aufwands bei der Herstellung der Mehrschichtbehälter von großem ökonomischem Vorteil ist.

Die erfindungsgemäß verwendeten Cycloolefincopolymere zeigen überraschenderweise bei Herstellung von erfindungsgemäßen Mehrschichtsystemen ohne haftvermittelnde Schichten eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.

Für eine Optimierung der Haftung zwischen den verschiedenen Schichten der

- 5 erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter ist eine Abstimmung des Schrumpfverhaltens der unterschiedlichen, erfindungsgemäß verwendeten Materialien möglich.

Die erfindungsgemäßen Mehrschichtbehälter weisen gegenüber Behältern, die nur aus Cycloolefinpolymeren hergestellt wurden, eine verbesserte Beständigkeit gegenüber Schlag- und Stoßbeanspruchungen auf sowie ein verbesserte Beständigkeit gegenüber

- 10 Ölen und Fetten.

Durch ihre hohe Reinheit, außerordentlich geringe Wasseraufnahme, hervorragenden Barriereeigenschaften gegenüber Gasen und Feuchtigkeit, ihre gute Blutverträglichkeit, hervorragende Biokompatibilität, gute Sterilisierbarkeit mittels Heißdampf, Heißluft, Ethylenoxidgas und energiereicher Strahlung (Gamma- und Elektronenstrahlen), hohe

- 15 Beständigkeit gegenüber Säuren, Laugen und polaren Lösungsmitteln eignen sich die erfindungsmäßigen Mehrschichtbehälter hervorragend für die Verpackung und Aufbewahrung im medizinischen, pharmazeutischen und kosmetischen und Lebensmittelbereich, z.B. in Form von Spritzen, Injektoren, Kartuschen, Fläschchen und Flaschen, Tuben und sonstigen Behältern.

- 20 Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften sind die erfindungsgemäßigen Mehrschichtbehälter außerordentlich gut für die Heißabfüllung von Flüssigkeiten in diese Behälter geeignet, z.B. im Lebensmittelbereich.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele**Beispiel 1 - 2K Spritzgiessen****Inlay-Spritzguß von Topas auf einem Zugstab-Werkzeug mit zwei Kavitäten**

Für die Versuche wurde eine Krauss Maffei Spritzgießmaschine des Typs KM 90-210B

- 5 und ein Werkzeug zur Herstellung von DIN-Norm Zugstäben mit zwei Kavitäten in S-Form verwendet.

Zur Vorbereitung wurden von allen Materialien Zugstäbe hergestellt und halbiert. Der angußferne Teil des Zugstabs wurde als Inlay für den Zwei-Komponenten Spritzguß verwendet. Hierzu wurde der halbierte Zugstab (Inlay) an seiner ursprünglichen Stelle

- 10 in das Werkzeug eingelegt und jeweils mit dem zweiten Polymer (überspritztes Polymer; siehe Tabelle 1) die fehlende Hälfte des Zugstabs aufgespritzt. An den so entstandenen Zugstäben mit Bindenahrt wurden im weiterem Verlauf Zugversuche nach ISO 527-1 zur Bestimmung der Bruchspannung und Bruchdehnung durchgeführt (siehe Tabelle 1).

- 15 Die Verarbeitungsbedingungen sind der Tabelle 2 und 3 zu entnehmen.

Tabelle1

Überspritztes Polymer	Vorgelegter Probekörper	Bruch- spannung (MPa)	Bruch- dehnung (%)
LLDPE Innovex	Topas 6013 Lot 74093	3,9	11,8
Hostalen PPR 1042	Topas 6013 Lot 74093	3,7	3,6
Impet PET TS6	Topas 6013 Lot 74093	8,3	4,4
Nylon MXD6	Topas 6013 Lot 74093	-	-
Bayer PC CD 2005	Topas 6013 Lot 74093	-	-
DSM Stanylan LDPE-	Topas 8007 Lot 54028	2,4	8,1
Hostalen PPR 1042	Topas 8007 Lot 54028	9,2	7,0
Impet PET T86	Topas 8007 Lot 54028	8,7	5,3
Nylon MXD6	Topas 8007 Lot 54028	990	6,3
Bayer PC CD 2005	Topas 8007 Lot 54028	-	-
Topas 6013 Lot 74093	DSM Stanylan LDPE	6,8	53,1
Topas 6013 Lot 74093	Hostalen PPR 1042	1,0	0,85
Topas 6013 Lot 74093	Impet PET T86	3,3	2,6
Topas 6013 Lot 74093	Nylon MXD6	3,7	2,7
Topas 6013 Lot 74093	Bayer PC CD 2005	-	-
Topas 8007 Lot 54028	DSM Stanylan LDPE	4,4	16,9
Topas 8007 Lot 54028	Hostalen PPR 1042	8,5	6,6
Topas 8007 Lot 54028	Impet PET T86	4,8	3,3
Topas 8007 Lot 54028	Nylon MXD6	5,0	3,2
Topas 8007 Lot 54028	Bayer PC CD 2005	6,0	3,9

Tabelle2: Spritzgußbedingungen:

Überspritztes Polymer	Vorgelegter Probekörper	Masse-temp. (°C)	Form temp. (°C)	Stau-druck (bar)*	Schn-cken-drehzahl (%) **	Plastifizier-hub (mm)	Einspritz-geschw. (%)***	Nachdruck-zeit (bar)* / (sec.)	Einspritz-druck (bar)*	Kühlzeit (sek)	Masse-polster (mm)
LLDPE Innovex	Topas 6013 Lot	210	35	12	50	63	100	~43 / 15		>60	~5
Hostalen PPR	Topas 6013 Lot	230	50	12	50	63	100	43 / 15	46	>60	~4
Impet PET T86	Topas 6013 Lot	270	60	12	50	60	100	23 / 10	51	>50	
Nylon MXD6	Topas 6013 Lot	270	45-30	12	50	49	100	18 / 10	37	>50	
Bayer PC CD	Topas 6013 Lot	280	30-120	12	50	55	100	3 / 10	29	>40	
Grilamid TR 90	Topas 6013 Lot	275	35	13	50	52	100	8 / 10	30	>50	~6
DSM Stanyljan	Topas 8007 Lot	210	35	13	50	61	100	35 / 15	40	>60	~5
Hostalen PPR	Topas 8007 Lot	230	50	13	50	60	100	33 / 15	36	>60	~5
Impet PET T86	Topas 8007 Lot	275	45	13	50	55	100	8 / 10	49	>60	5
Nylon MXD6	Topas 8007 Lot	275	35	13	50	53	100	8 / 10	34	>60	5
Bayer PC CD	Topas 8007 Lot	280	40-20	13	50		100			>60	~4
Grilamid TR 90	Topas 8007 Lot	275	35	13	50	55	100	8 / 10	33	>50	~5

* Drücke sind hydraulische Drücke

** 50% ~ 180 rpm

*** 100% ~ 200 mm/sec.

Tabelle3: Spritzgußbedingungen:

Überspritzes Polymer	Vorgelegter Probekörper	Masse- temp. (°C)	Form- temp. (°C)	Stau- druck (bar)*	Schnecken- drehzahl (%) **	Plastifizier- hub (mm)	Einspritz- Geschw. (%) ***	Nachdruck- zeit (bar)* (sec.)	Einspritz- druck (bar)*	Kühlzeit (sek)	Masse- polster (mm)
Topas 6013 Lot	DSM Stanylan	270-260	35	13	50	54	100	13 / 10	41	>50	5
74028 6013 Lot	Höftaten PPR	270-260	40	13	50	54	100	8 / 10	47	>50	5
74028 6013 Lot	Höftet PET T86	270-260	100	13	50	54	100	8 / 10	47	>50	6
74028 6013 Lot	Nylon MXD6	270-260	100	13	50	54	100	8 / 10	53	>50	6
74028 6013 Lot	Bayer PC CD 2005	270-260	60-110	13	50	100				>50	6
74028 6013 Lot	Grilamid TR 90	270-260	110	13	50	51	100	8 / 10	52	>50	~4
74028 8007 Lot	DSM Stanylan	230-220	35	13	50	54	100	13 / 10	34	>50	4
74028 8007 Lot	Höftaten PPR	230-220	40	13	50	54	100	13 / 10	33	>50	4
74028 8007 Lot	Höftet PET T86	230-220	40	13	50	54	100	13 / 10	34	>50	5
74028 8007 Lot	Nylon MXD6	230-220	40	13	50	54	100	13 / 10	33	>50	5
74028 8007 Lot	Bayer PC CD 2005	230-220	40	13	50	54	100	13 / 10	34	>50	4.5
74028 8007 Lot	Grilamid TR 90	220-230	40	13	50	54	100	8 / 10	29	>50	~4
74054											

* Drücke sind hydraulische Drücke

** 50% ~ 180 rpm

*** 100% ~ 200 mm/sec.

Beispiel 2 - 2K Spritzgiessen

Koinjektions-Spritzgiessen von Topas auf einem Plattenwerkzeug

Verwendet wurden eine 3 K Klöckner Ferromatik Spritzgußmaschine und eine zentral mit Stangenanguß angespritzte Platte (300 x 215 x 3 mm).

Mittels eines speziellen Spritzkopfes mit gesteuerten und gefederten Nadelverschlüssen wurde mit einer vorgesetzten 2 K - Verteilscheibe die Spritzkopfdüse so gewählt, daß die Kernkomponente zentral, von der 2ten rohrförmig umhüllt austretenden Materialschmelze gleichzeitig oder beliebig zeitlich versetzt in die Kavität gespritzt wurde. (s.Abb.1)

Die Vermeidung des Vermischens der beiden Materialströme wurde durch die Wahl der jeweiligen Fließfähigkeiten und insbesondere durch die Wahl der Einspritzfolge/ Prozeßführung beeinflußt.

Die Ausbildung der Kernschicht, hier Komponente B, wurde bei transparenten, bzw. bei leicht eingefärbten Materialien kontrolliert. Als Färbungsmittel wurde ein Topas 5013 (Cycloolefincopolymer / Ticona; HDT/B (0,45 N/mm²) = 130°C; Fließindex MVR bei 260°C, 2,16kg = 56ml/min) Sandoplast Blau B Masterbatch in einer Konzentration von ca. 2% zugesetzt.

Die Auswahl der Komponenten A der äußeren Schicht sowie der Komponente B der Kernschicht ist in Tabelle 4 zusammengefaßt.

Tabelle 4: Materialkombinationen :

B-Komponente	A-Komponente		
Topas 8007	Cycloolefincopolymer / Ticona HDT/B (0,45 N/mm ²) = 75°C Fließindex MVR bei 260°C, 2,16kg = 30ml/min	Metocen PP X50081 94-2710 / Tagor	Transparentes Polypropylen
Topas 8007	Cycloolefincopolymer / Ticona HDT/B (0,45 N/mm ²) = 75°C Fließindex MVR bei 260°C, 2,16kg = 30ml/min	K-Resin KR-01 / Phillips	Styrol-Butadien-Copolymer
Topas 6013	Cycloolefincopolymer / Ticona HDT/B (0,45 N/mm ²) = 130°C Fließindex MVR bei 260°C, 2,16kg = 13ml/min	PET Polyester T86 W03 / Kosa	Transparenter Polyester
Topas 6013	Cycloolefincopolymer / Ticona HDT/B (0,45 N/mm ²) = 130°C Fließindex MVR bei 260°C, 2,16kg = 13ml/min	Grilamid TR 90 / EMS-Chemie	Transparentes Polyamid
Topas 6013	Cycloolefincopolymer / Ticona HDT/B (0,45 N/mm ²) = 130°C Fließindex MVR bei 260°C, 2,16kg = 13ml/min	Nylon MXD 6 / Mitsui	Transparentes Polyamid
Topas 6013	Cycloolefincopolymer / Ticona HDT/B (0,45 N/mm ²) = 130°C Fließindex MVR bei 260°C, 2,16kg = 13ml/min	Trogamid CX7323 / Degussa-Hüls	Transparentes Polyamid
Topas 6013	Cycloolefincopolymer / Ticona HDT/B (0,45 N/mm ²) = 130°C Fließindex MVR bei 260°C, 2,16kg = 13ml/min	Metocen PP X50081 94-2710 / Tagor	Transparentes Polypropylen

Prozeßführung:

Die verschiedenen Materialkombinationen wurden jeweils bei zwei unterschiedlichen Einspritzprofilen verarbeitet. Die Profile unterschieden sich im Ablauf des Einspritzvorgangs der Umhüllungskomponente (Komponente A) und der Kernkomponente (Komponente B).

Beispiel 2a:

Bei dem Einspritzprofil 2a betrug die zeitliche Verzögerung der Komponente B zur Komponente A ca. zwei Sekunden, zu welcher Zeit bereits 82 Prozent der Menge der Komponente A eingespritzt waren. Das Einspritzprofil 2a ist am Beispiel Polyester/Topas 6013 exemplarisch dargestellt in Abb. 2a.

Beispiel 2b: Bei dem Einspritzprofil 2b betrug die zeitliche Verzögerung der Komponente B zur Komponente A nur ca. 0,5 Sekunden. Danach wurden ca. 90 Prozent der verbleibenden Restmengen simultan gespritzt. Das Einspritzprofil 2b ist am Beispiel Trogamid/Topas 6013 exemplarisch dargestellt in Abb. 2b.

In beiden Fällen wurde zum Abschluß des jeweiligen Spritzvorgangs der Anguß mit der Komponente A versiegelt. Weitere Verarbeitungsparameter zu den Versuchen sind in der Tabelle 6 aufgeführt.

Ein Durchbrechen der Umhüllungsschicht durch die Kernkomponente wurde nicht beobachtet, auch nicht bei der Verwendung von sehr leichtfließendem Umhüllungsmaterial wie Metocen PP X50081.

Die Schichtdickenverteilung kann über die jeweiligen Dosievolumina, Spritzdrücke und Spritzgeschwindigkeiten der unabhängig voneinander regelbaren 2 Spritzgießaggregate beeinflußt werden, während die Lage der Kemschicht über die Werkzeugtemperierung verschoben werden kann.

Mit den oben beschriebenen Prozeßbedingungen konnten gleichmäßige Schichtdickenverteilungen und eine gute Transparenz der Platten erreicht werden. Die Platten wurden außerdem hinsichtlich Verbundhaftung und Verzugsneigung beurteilt (siehe Tabelle 5).

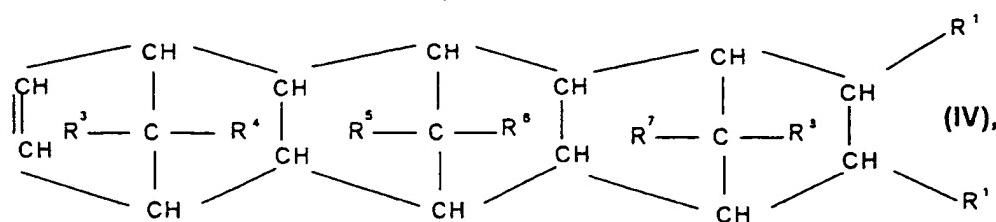
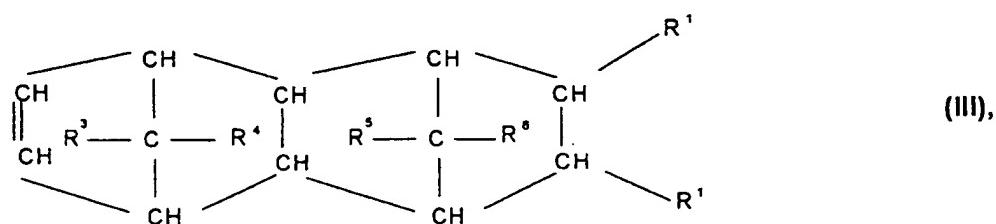
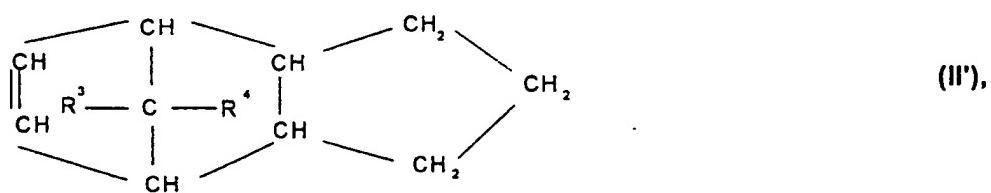
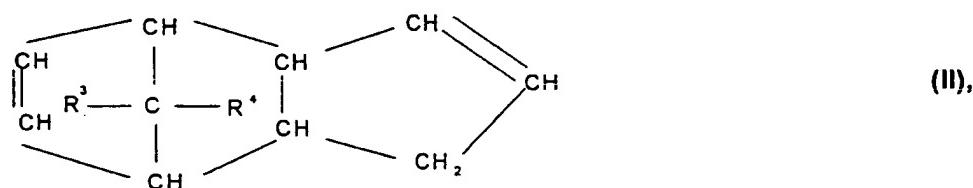
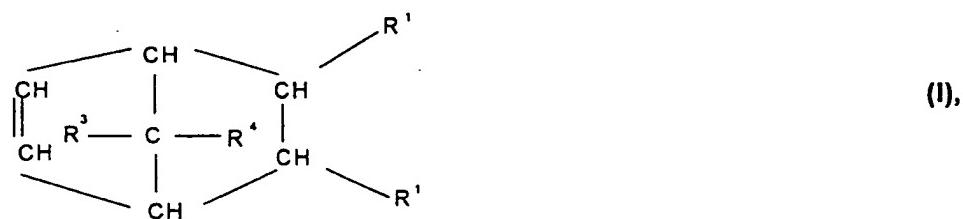
Tabelle 5: Versuchsergebnisse:

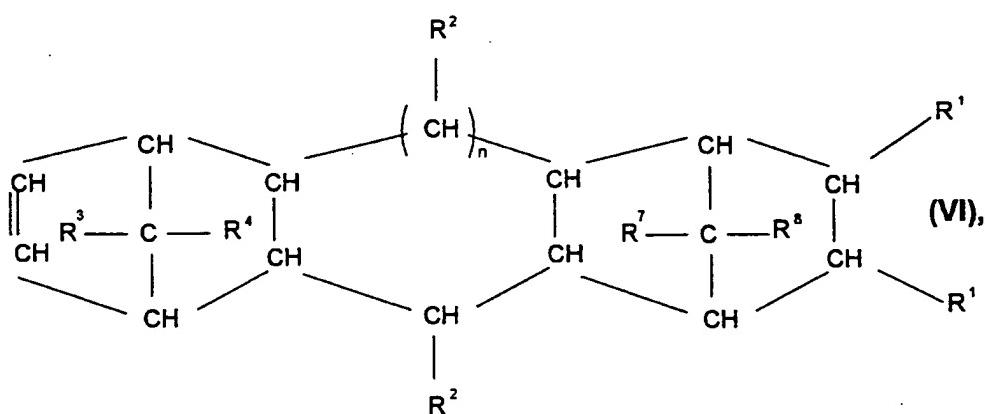
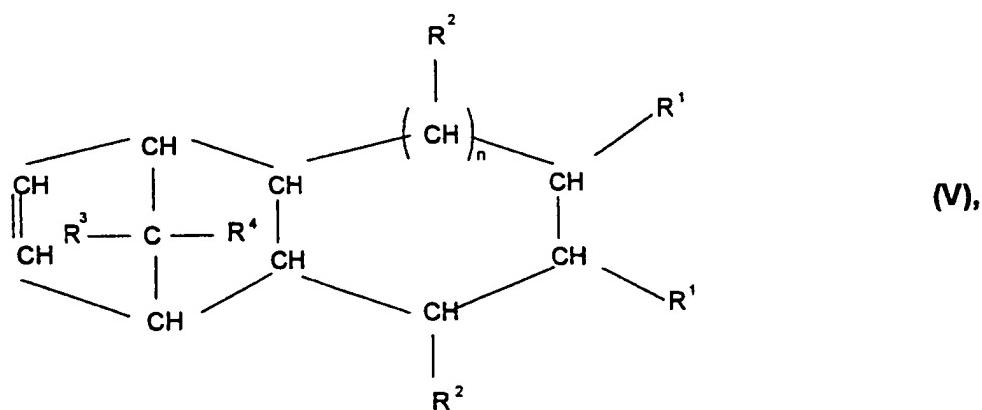
Spritz-guß-profil	Materialkombination A-Komponente / B-Komponente	Verbund-haftung	Trübung	Verzugs-neigung
2a I	Metocen PP / Topas 8007	++	o	-
2b I	Metocen PP / Topas 8007	++	+o	-
2a II	K-Resin / Topas 8007	+	+o	+o
2b II	K-Resin / Topas 8007	+	+	+o
2a III	Metocen PP / Topas 6013	+	o	-
2b III	Metocen PP / Topas 6013	+	+o	-
2a IV	Trogamid / Topas 6013	+o	+	+o
2b IV	Trogamid / Topas 6013	+o	++	+o
2a V	Grilamid / Topas 6013	o	+	+
2b V	Grilamid / Topas 6013	o	+	+
2a VI	PET Polyester / Topas 6013	-	o-	+
2b VI	PET Polyester / Topas 6013	-	o	+
2a VII	Nylon MXD6 / Topas 6013	o-	o-	+
2b VII	Nylon MXD6 / Topas 6013	o-	o	+

Tabelle 6: Verarbeitungsparameter:

Patentansprüche

1. Mehrschichtbehälter, enthaltend mindestens eine Schicht, die mindestens ein Cycloolefinpolymer enthält.
2. Mehrschichtbehälter nach Anspruch 1, enthaltend mindestens eine Schicht, die mindestens ein Cycloolefinpolymer enthält, enthaltend 0,1 - 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cyclooleinpolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von mindestens einem polycyclischen Olefin



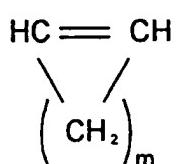


der Formeln I, II, II', III, IV oder VI

worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest, wie einen linearen oder verzweigten C₁-C₈-Alkylrest, C₆-C₁₈-Arylrest, C₇-C₂₀-Alkylenarylrest, einen cyclischen oder acyclischen C₂-C₂₀-Alkenylrest bedeuten, oder einen gesättigten, ungesättigten oder aromatischen Ring bilden, wobei gleiche Reste R^1 bis R^8 in den verschiedenen Formeln I bis VI eine unterschiedliche Bedeutung haben können, worin n Werte von 0 bis 5 annehmen kann, und enthaltend 0 bis 99,9 Gew-%, bezogen auf die Gesamtmasse des Cycloolefinpolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren acyclischen Olefinen der Formel VII



worin R⁹, R¹⁰, R¹¹ und R¹² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen linearen, verzweigten, gesättigten oder ungesättigten C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffrest wie einen C₁-C₈-Alkylrest oder einen C₆-C₁₈-Arylrest bedeuten, und enthalten d 0 bis 45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung des Cycloolefinpolymers, polymerisierte Einheiten, welche sich ableiten von einem oder mehreren monocyclischen Olefinen der Formel VIII,



(VIII),

worin m eine Zahl von 2 bis 10 ist.

3. Verfahren zur Herstellung eines Mehrschichtbehälters nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Mehrschichtbehälter durch Mehrkomponenten-Spritzguß, Mehrkomponenten-Spritzblasen sowie Mehrkomponenten-Spritzstreckblasen hergestellt wird.
4. Vorformling Vorformlingen für die Herstellung eines Mehrschichtbehälter nach Anspruch 1 oder 2 erhältlich durch Coinjektion zweier oder mehrerer Materialien oder durch Überspritzen der ersten Schicht eines Materials mit mindestens einem weiteren Material.
5. Verwendung eines Mehrschichtbehälters nach Anspruch 1 oder 2 zur Verpackung im medizinischen, pharmazeutischen, kosmetischen und Lebensmittelbereich.
6. Verwendung eines Mehrschichtbehälters nach Anspruch 1 oder 2 für die Heißabfüllung von Flüssigkeiten.

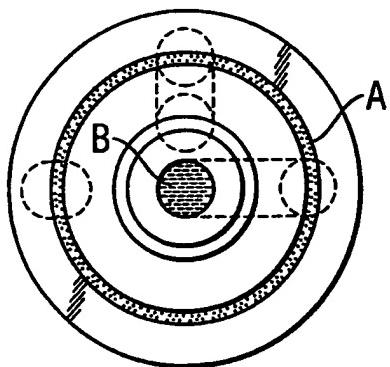
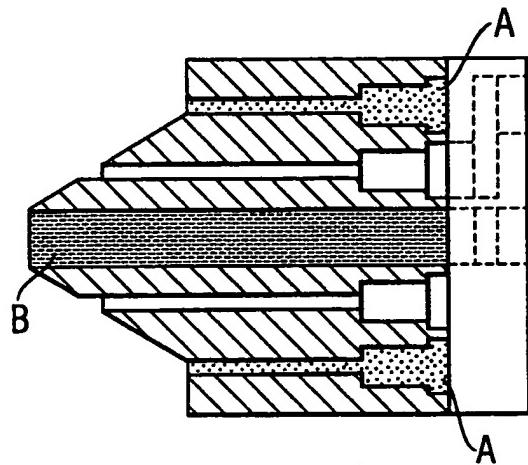
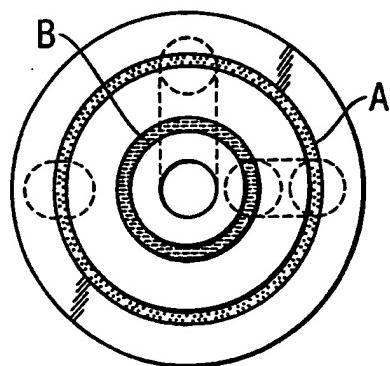
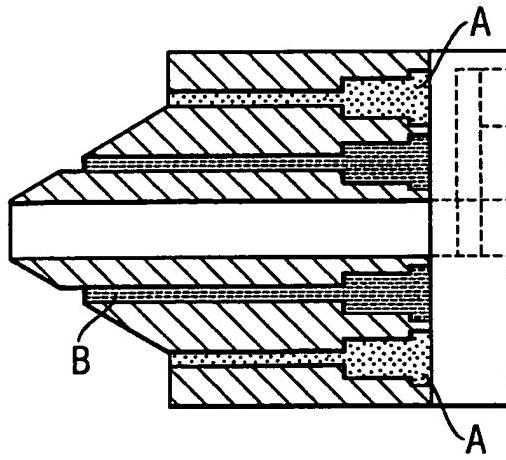
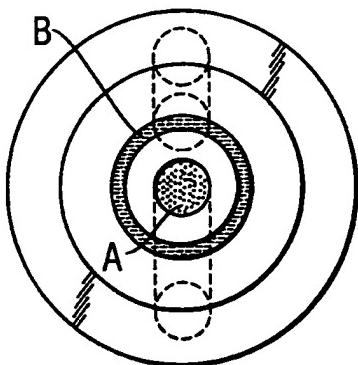
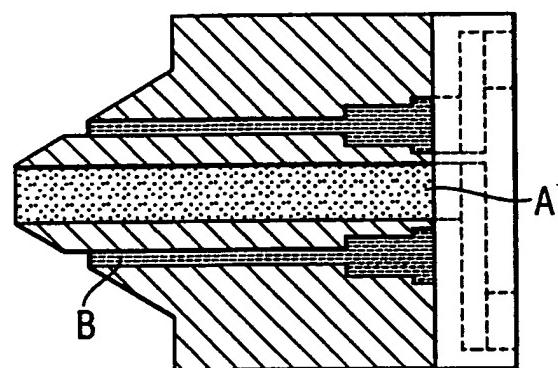
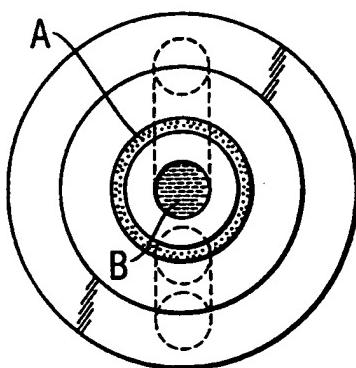
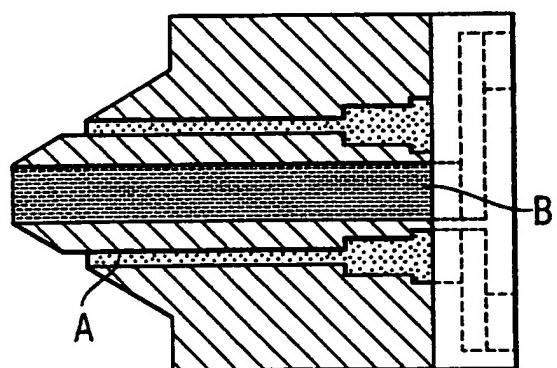
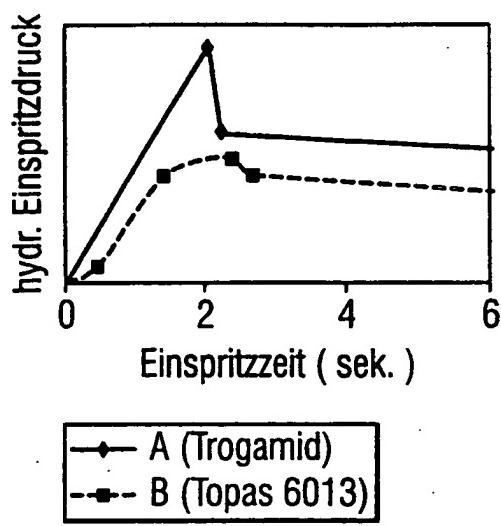
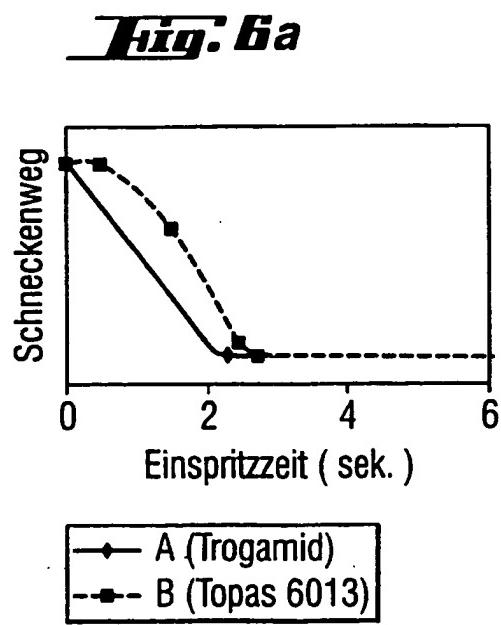
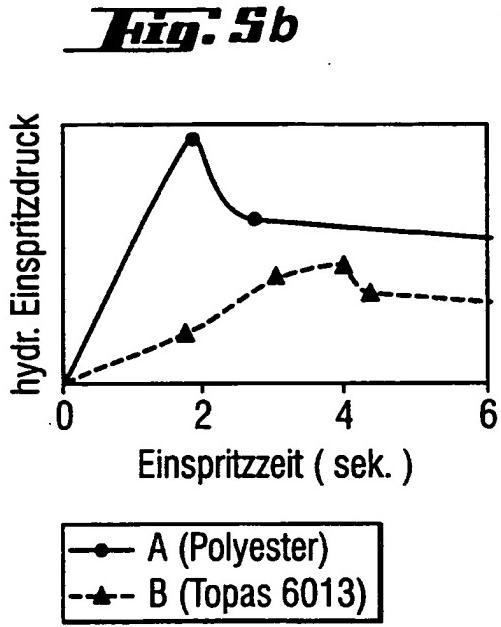
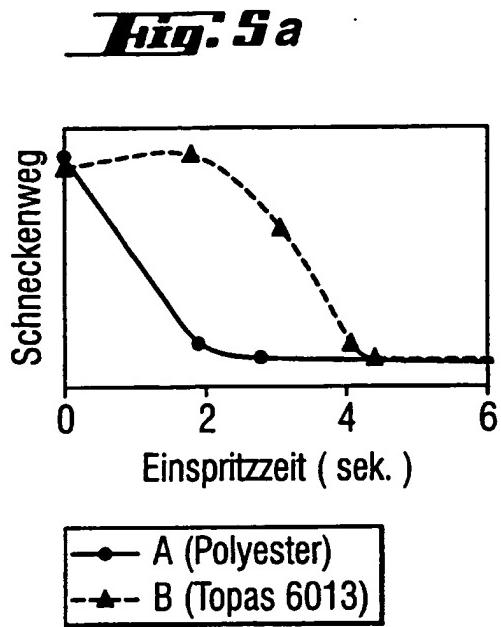
Fig. 1b***Fig. 1a******Fig. 2b******Fig. 2a***

Fig. 3b***Fig. 3a******Fig. 4b******Fig. 4a***



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/02666

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
IPC 7	B32B27/32	B29C45/00	B29C45/16	B29C45/14	B65D65/40
C08G61/08					

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B32B B29C B65D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 195 40 356 A (HOECHST AG) 7 May 1997 (1997-05-07) claims 1,2,4,5,15-19; example 6 ---	1-5
X	EP 0 824 067 A (TOYO SEIKAN KAISHA LTD) 18 February 1998 (1998-02-18) cited in the application page 6, line 46 -page 12, line 31; claims 1,9,12 page 15, line 40-42-56 -page 17, line 40 ---	1-5
X	EP 0 649 737 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 26 April 1995 (1995-04-26) page 35 ---	1-5
E	EP 1 005 977 A (ALUSUISSE LONZA SERVICES AG) 7 June 2000 (2000-06-07) claims 1,12 ---	1,2,5,6 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 July 2000

Date of mailing of the international search report

04/08/2000

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentdaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Derz, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/02666

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 10, 30 November 1995 (1995-11-30) & JP 07 171858 A (TOPPAN PRINTING CO LTD), 11 July 1995 (1995-07-11) cited in the application abstract ---	1-4
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 08, 30 June 1998 (1998-06-30) & JP 10 059343 A (KISHIMOTO AKIRA), 3 March 1998 (1998-03-03) cited in the application abstract ---	1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30 January 1998 (1998-01-30) & JP 09 239909 A (KISHIMOTO AKIRA), 16 September 1997 (1997-09-16) cited in the application abstract ---	1,2,5
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 073 (C-1026), 15 February 1993 (1993-02-15) & JP 04 276253 A (NIPPON ZEON CO LTD), 1 October 1992 (1992-10-01) cited in the application abstract ---	1,2,5
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199712 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1997-127722 XP002142008 & JP 09 011416 A (KISHIMOTO A), 14 January 1997 (1997-01-14) abstract ---	1,2,5
P,X	WO 00 00399 A (TAKISHIMA TADASHI ;MINAMI KOJI (JP); NIPPON ZEON CO (JP)) 6 January 2000 (2000-01-06) abstract ---	1,2
P,X	EP 0 968 816 A (TICONA GMBH) 5 January 2000 (2000-01-05) claims 1,2,8,9 -----	1,2,5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte: **Final Application No**

PCT/EP 00/02666

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19540356 A	07-05-1997	CA 2236172 A		09-05-1997
		CN 1202188 A		16-12-1998
		DE 19619813 A		20-11-1997
		WO 9716476 A		09-05-1997
		EP 0858476 A		19-08-1998
		JP 11514680 T		14-12-1999
EP 0824067 A	18-02-1998	JP 10059344 A		03-03-1998
		AU 715709 B		10-02-2000
		AU 3326897 A		19-02-1998
		US 6042906 A		28-03-2000
EP 0649737 A	26-04-1995	CA 2134320 A		27-04-1995
		DE 69411495 D		13-08-1998
		DE 69411495 T		17-12-1998
		JP 8072210 A		19-03-1996
		US 5532030 A		02-07-1996
EP 1005977 A	07-06-2000	NONE		
JP 07171858 A	11-07-1995	NONE		
JP 10059343 A	03-03-1998	US 6042906 A		28-03-2000
JP 09239909 A	16-09-1997	NONE		
JP 04276253 A	01-10-1992	NONE		
JP 9011416 A	14-01-1997	NONE		
WO 0000399 A	06-01-2000	NONE		
EP 0968816 A	05-01-2000	DE 19828867 A		30-12-1999
		JP 2000037818 A		08-02-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02666

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES	IPK 7	B32B27/32	B29C45/00	B29C45/16	B29C45/14	B65D65/40
						C08G61/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestpräzisionsstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B32B B29C B65D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestpräzisionsstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 195 40 356 A (HOECHST AG) 7. Mai 1997 (1997-05-07) Ansprüche 1,2,4,5,15-19; Beispiel 6	1-5
X	EP 0 824 067 A (TOYO SEIKAN KAISHA LTD) 18. Februar 1998 (1998-02-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 6, Zeile 46 -Seite 12, Zeile 31; Ansprüche 1,9,12 Seite 15, Zeile 40-42-56 -Seite 17, Zeile 40	1-5
X	EP 0 649 737 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 26. April 1995 (1995-04-26) Seite 35	1-5



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

'&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Juli 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Derz, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02666

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	EP 1 005 977 A (ALUSUISSE LONZA SERVICES AG) 7. Juni 2000 (2000-06-07) Ansprüche 1,12 ---	1,2,5,6
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 10, 30. November 1995 (1995-11-30) & JP 07 171858 A (TOPPAN PRINTING CO LTD), 11. Juli 1995 (1995-07-11) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ---	1-4
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 08, 30. Juni 1998 (1998-06-30) & JP 10 059343 A (KISHIMOTO AKIRA), 3. März 1998 (1998-03-03) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ---	1,2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 01, 30. Januar 1998 (1998-01-30) & JP 09 239909 A (KISHIMOTO AKIRA), 16. September 1997 (1997-09-16) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ---	1,2,5
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 073 (C-1026), 15. Februar 1993 (1993-02-15) & JP 04 276253 A (NIPPON ZEON CO LTD), 1. Oktober 1992 (1992-10-01) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung ---	1,2,5
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199712 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A17, AN 1997-127722 XP002142008 & JP 09 011416 A (KISHIMOTO A), 14. Januar 1997 (1997-01-14) Zusammenfassung ---	1,2,5
P,X	WO 00 00399 A (TAKISHIMA TADASHI ;MINAMI KOJI (JP); NIPPON ZEON CO (JP)) 6. Januar 2000 (2000-01-06) Zusammenfassung ---	1,2
P,X	EP 0 968 816 A (TICONA GMBH) 5. Januar 2000 (2000-01-05) Ansprüche 1,2,8,9 ----	1,2,5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02666

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 19540356 A	07-05-1997	CA	2236172 A	09-05-1997
		CN	1202188 A	16-12-1998
		DE	19619813 A	20-11-1997
		WO	9716476 A	09-05-1997
		EP	0858476 A	19-08-1998
		JP	11514680 T	14-12-1999
EP 0824067 A	18-02-1998	JP	10059344 A	03-03-1998
		AU	715709 B	10-02-2000
		AU	3326897 A	19-02-1998
		US	6042906 A	28-03-2000
EP 0649737 A	26-04-1995	CA	2134320 A	27-04-1995
		DE	69411495 D	13-08-1998
		DE	69411495 T	17-12-1998
		JP	8072210 A	19-03-1996
		US	5532030 A	02-07-1996
EP 1005977 A	07-06-2000	KEINE		
JP 07171858 A	11-07-1995	KEINE		
JP 10059343 A	03-03-1998	US	6042906 A	28-03-2000
JP 09239909 A	16-09-1997	KEINE		
JP 04276253 A	01-10-1992	KEINE		
JP 9011416 A	14-01-1997	KEINE		
WO 0000399 A	06-01-2000	KEINE		
EP 0968816 A	05-01-2000	DE	19828867 A	30-12-1999
		JP	2000037818 A	08-02-2000